

ЗИМНЯЯ ЕВРОПЕЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ПЛАЗМЕННОЙ СПЕКТРОХИМИИ (февраль 2001 г., Норвегия, г. Лиллехаммер)

В.Н.Эпов

Лимнологический институт СО РАН
640033, Иркутск, Улан-Баторская, 3

Поступила в редакцию 16 апреля 2001 г.

Представлены основные направления развития ИСП-МС, ИСП-АЭС и других методов плазменной спектроскопии на последней конференции по плазменной спектроскопии, прошедшей в феврале этого года в Норвегии.

С 4 по 8 февраля 2001 года в г. Лиллехаммер (Норвегия), столице Зимних Олимпийских Игр 1996 г., прошла очередная Зимняя Европейская конференция по плазменной спектроскопии. В отличие от преды-

дущей Европейской конференции, которая проходила в 1999 году на юге Франции [1], здесь был настоящий холод, большую часть времени температура опускалась ниже -25°C , что совсем не характерно для мягкой норвежской зимы.

Приятно удивил высокий уровень организации конференции. Участникам предоставлялось прекрасное жилье, предлагалось плотное трехразовое питание, интересная культурно-развлекательная программа. Организационный комитет конференции оплатил организационный взнос и проживание в Норвегии для 25 российских участников. Всего в конференции принимало участие около 400 человек из 29 стран мира. Представленные на конференции 28 пленарных докладов, 65 устных и 155 стендовых докладов были разделены на десять параллельных сессий. По устным докладам - это в 2.5 раза больше, чем на предыдущей Европейской конференции [1], что подтверждает динамичное развитие методов плазменной спектроскопии, особенно ИСП-МС метода. Как и на предыдущей конференции, журнал "Journal of Analytical Atomic Spectroscopy" (Англия) предлагал публикацию статей на основе особо интересных работ. Каждый день конференции проходил по следующей схеме: до обеда представлялась пленарная сессия, после обеда проходило обсуждение стендовых докладов, вечером

Эпов Владимир Николаевич – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории биогеохимии Лимнологического института СО РАН.

Область научных интересов: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, гидрохимия, аналитическая химия элементов.

Автор 20 публикаций.

проводились по 2-3 параллельных сессии устных докладов по разным направлениям, и каждый участник мог определить для себя научные приоритеты. На протяжении всех рабочих дней были дос-

тупны выставки ведущих мировых фирм-производителей аналитического оборудования и материалов: Spectro, Thermo Elemental, Micromass, Varian, Perkin Elmer, LECO, Thermo Finnigan Mat, Millipore и др.

День первый. В субботу 3 февраля с обеда началась регистрация участников конференции. Россияне прибыли накануне, поэтому было время познакомиться и осмотреть местные достопримечательности. Здание, где проходила конференция (Quality Hafjell Hotel) располагалось непосредственно под горой, на склоне которой расположена олимпийская эмблема Лиллехаммера – бегущий олимпиец с факелом. В ранних зимних сумерках первого вечера мы стали зрителями церемонии под названием "Plasma ignition", устроенной фирмой "Hydro Gas": каскад фантастических фейерверков на склоне и зажжение плазменной горелки как олимпийского факела. Потрясающее зрелище не оставило никого равнодушным, однако впечатление несколько ослабил сильный мороз; особенно остро это почувствовали участники из Австралии и Южной Африки.

День второй. 4 февраля был первый официальный день работы научного форума. После регистрации проводилась первая пленарная сессия, посвященная открытию конференции, а также читались доклады общего плана, отражающие

темпы развития и значение плазменной спектроскопии в современной аналитической химии. Так, например, особый интерес вызвал доклад философского характера норвежского профессора из Института теоретической астрофизики на тему "Плазма – наиболее распространенная фаза во Вселенной", где автор выдвинул теорию о том, что во Вселенной все планеты и другие космические тела имеют положительный заряд, как ионы в плазме.

После обеда представлялись первые стендовые сообщения по теме "Применения в клиническом анализе, неорганическом анализе и в анализе объектов окружающей среды". Демонстрировался широкий спектр работ от ультраследового определения редкоземельных элементов в водах времяпролетным ИСП-МС и определения изотопных отношений урана в почве методом ИСП-МС до исследования различных биологических процессов в организме на основе данных, полученных методами ИСП-МС и ИСП-АЭС. Здесь же был представлен первый наш доклад "Метод ИСП-МС для рутинного элементного мониторинга озера Байкал".

Вечером проходили три параллельные сессии:

"Формы элементов" ("Speciations") – одно из самых бурно развивающихся направлений в современном ИСП-МС анализе. Трудно переоценить значение этих исследований для практических направлений медицины, охраны окружающей среды, науки и техники. Предварительное разделение на хроматографической колонке с последующим вводом в ИСП-спектрометр позволяет определить химические формы таких элементов, как Se, Cr, Pb, Hg, Sb. Здесь были представлены методики определения 12 неорганических анионных форм селена, форм Cr(III) и Cr(VI), некоторых форм сурьмы после их разделения анионообменной хроматографией и определения ИСП-МС.

"Применения плазменной спектроскопии" предлагала доклады по анализу органических растворителей, продуктов питания, объектов окружающей среды, высокочистых промышленных материалов, металлов и геологических проб. Особый интерес вызвал доклад о важности использования ИСП-МС приборов с реакционной ячейкой в лабораториях по анализу объектов окружающей среды, поскольку применение этой техники облегчает определение таких "проблемных" элементов, как Al, S, K, Ca, V, Cr, Fe, As, Se.

"Последние инструментальные разработки" освещала ряд инструментальных новинок для ИСП-АЭС, ИСП-МС. Фирма "Thermo Elemental" представляла два доклада по совершенствованию

конструкции интерфейса масс-спектрометра и механизмам ионной экстракции для уменьшения уровня полиатомных форм и фона в спектре. Другие авторы ("Perkin Elmer") обсуждали преимущества горячей плазмы в сочетании с техникой динамической реакционной ячейки (DRC), которая позволяет минимизировать ряд полиатомных интерференций. Взятый для сравнения режим "холодной" плазмы (800 Вт) позволяет определять Na, Al, K, Ca, Fe, Cu, Zn, однако чувствительность определения этих элементов в условиях DRC и горячей плазмы (1600 Вт) была значительно лучше и позволяла работать с такими образцами, где концентрация азотной кислоты достигала 30 %.

Вечером этого дня организаторы конференции удивили участников встречей "Wine testing", куда было рекомендовано приносить вино, произведенное на их родине.

День третий. 5 февраля на пленарной сессии представлялись доклады по теме "Новые источники плазмы и ввод микроколичеств образца". В качестве альтернативных плазменных источников возбуждения в спектроскопии были описаны статическая высокочувствительная ИСП (Static High Sensitivity ICP), гелиевый плазменный источник с микроволновой индукцией (He-MIP), высокочастотный дуговой разряд с гелиевой плазмой (He-HF-ADP).

Отдельное широкое обсуждение вызвала традиционная тема – введение пробы в плазму. Современный уровень развития спектроскопии предъявляет повышенные требования к системам ввода проб. Общепринятые пневматические распылители для ввода жидких проб обеспечивают необходимое стабильное поступление мелкодисперсного аэрозоля пробы в горелку, однако распылительная камера имеет ряд недостатков – потери аналита, эффект памяти, ухудшение точности, которые особенно проявляются при низких скоростях потока распыляющего газа. На этом фоне дополнительными преимуществами обладают другие системы ввода микроколичеств образца: 1 - микропроточные распылители - прямая инъекция (DIN) пробы в центральный канал плазмы газовым потоком высокого давления и микроконцентрические распылители (MCN); 2 - лазерная абляция. Эти способы дают значительно меньший расход пробы (на 1-2 порядка), что позволяет снижать пределы обнаружения для ряда элементов.

Обсуждение утренних тем продолжилось на стендовой сессии. Доклады этого дня представляли теоретические аспекты лазерного разрушения пробы и практические результаты по применению

лазерной абляции к исследованиям состава нержавеющей стали, определению следовых элементов в ядерном топливе, изотопному анализу речных донных отложений и других сложных объектов. Были представлены новые направления развития ИСП-АЭС: исследования матричных эффектов, выбор и оптимизация процедуры анализа, выбор внутренних стандартов для отслеживания дрейфа прибора, современное программное обеспечение и способы интерпретации спектров.

Также в этот день участникам конференции были представлены доклады по фундаментальным исследованиям, причем из семи сообщений пять было выполнено российскими учеными (по два из Екатеринбурга и Санкт-Петербурга и один из Москвы). Описываемые авторами термохимические процессы в ИСП-АЭС, ионообразование в ИСП-АЭС и ИСП-МС, теоретические расчеты по процессу десольватации микроколичеств аэрозоля в плазме представляют интерес на любой конференции.

Вечерние сессии проходили по темам:

- *Формы элементов.* Представлялись доклады по экспериментальным исследованиям форм селена в биологических образцах, форм мышьяка в моче человека, неорганических форм мышьяка в продуктах питания и другие измерения форм элементов в биологических объектах. Также был сделан доклад "Определения форм металлов в донных осадках с использованием ИСП-МС с лазерной абляцией".

- *Спектрохимия с использованием лазера.* Лазерная абляция становится одной из наиболее важных систем ввода образца, поэтому ей уделяется все большее внимание. В данном разделе обсуждались анализ геологических образцов: кристаллов CaF_2 , апатитов, карбонатов, придонных поровых вод, а также определение следов элементов в благородных металлах высокой чистоты. Эти и другие доклады показывают, что ЛА-ИСП-МС находит применение в очень широкой сфере научной и практической деятельности.

В перерыве между пленарной сессией и стендовыми докладами была организована экскурсия в музей Зимней Олимпиады 1996 года. Было приятно видеть, что российские спортсмены завоевали большинство медалей Зимних Игр 1994 г.

Вечером этого дня ряд фирм, представляющих на форуме свои аналитические приборы, организовали лекции для настоящих и потенциальных пользователей своей аппаратуры. Сложилось впечатление, что в 2000 году наибольшим коммерческим успехом пользовались приборы фирмы "Thermo Finnigan Mat".

День четвертый. Пленарные доклады были посвящены последним разработкам в определении форм элементов и направлениям в развитии способов пробоподготовки.

Стендовые доклады предлагали практические результаты по темам утренней сессии. Рассмотрены оптимальные способы пробоподготовки - вскрытие, разделение и концентрирование, обеспечивающие существенное улучшение качества анализа. В технике ввода пробы приоритеты отдавались лазерной абляции, электротермическому испарению и генерации гидридов, их применение позволило избежать потенциальных спектральных интерференций (например, ArCl^+ на As^+), повысить точность анализа. Были отмечены преимущества использования ИСП-МС высокого разрешения для анализа объектов окружающей среды (морская вода), клинических образцов (кровь, сыворотка, моча), полупроводниковых материалов, где необходимы ультранизкие пределы обнаружения на фоне сложного матричного состава пробы (концентрированные кислоты, органические растворители и др.). Разрешение 4000 позволяет решить такие основные спектральные наложения как: ArC^+ и ClOH^+ на Cr^+ , CaO^+ на Ni^+ , Ar_2H^+ на Se^+ ; разрешение 10000 - ArCl^+ на As^+ , ArCl^+ на Se^+ . Практически все научные и аналитические центры, промышленные лаборатории имеют в пользовании аппаратуру такого класса: прикладные работы с использованием квадрупольных масс-спектрометров с пневматическим распылением типа "PQ 2" ими практически не представлялись. Это понятно, т.к. при минимальном разрешении 300, как у традиционного квадрупольного инструмента, эффективность анализатора с магнитным сектором значительно выше и предел обнаружения повышается на 2 порядка [1].

Огромное количество работ по определению форм элементов отражает растущий интерес к современным возможностям плазменной спектроскопии. До последнего времени хроматографические методы широко применялись как процедуры предварительного концентрирования отдельных элементов и как способы отделения конкретных интерферентов в пробе от аналита. На предыдущей конференции были представлены первые исследования по разделению органических и неорганических форм Se, Sb, Hg, Sn с использованием ионной хроматографии и ВЭЖХ. Не вызывали сомнений актуальность и значение этих работ для экологии и медицины. Настоящая конференция расширила круг исследуемых элементов до сорока, включая As, Pb, U, Cr и лантаноиды, обозначи-

ла новые области применения – анализ природных (дождевых, речных, морских), промышленных и сточных вод. Кроме того, техника ИСП-МС стала применяться для анализа Cl, Br, I, P, S - содержащих анионов после их разделения ионной хроматографией. В этом разделе был представлен наш второй доклад на тему “Согласование данных, полученных методами ИСП-МС и ВЭЖХ с помощью физико-химических моделей на примере химического состава воды озера Байкал”.

В этот вечер было три параллельных сессии по формам элементов, применениям плазменной спектроскопии и ИСП-МС высокого разрешения. Сообщения по формам элементов являлись продолжением предыдущих стендовых и пленарных докладов. В разделе “Применения плазменной спектроскопии” были показаны способы уменьшения спектральных интерференций при определении Pd с использованием микропроточных распылителей. Также описывалась новая система водоочистки для получения сверхчистой воды, подходящей для определения следов элементов. На протяжении последних лет проблема дополнительной очистки воды продолжает оставаться актуальной. Развитие сверхчувствительной измерительной аппаратуры постоянно поднимает требования к чистоте применяемой аналитики воды. Представленная последняя разработка объединила обратный осмос и электродеионизацию на первой стадии, затем ультрафиолетовое фотоокисление и на заключительном этапе – ионообменные смолы высокого качества и систему фильтров. Полученная сверхчистая вода позволяет достигать определения большинства элементов на уровнях ниже ppt.

В разделе “Применения ИСП-МС высокого разрешения” удивило широкое применение этой техники в отраслях науки и промышленности: определение низких содержаний серы в топливе (1-10 ppm); измерение изотопных отношений урана $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ в программе по ядерной безопасности; измерение отношений Mg/Ca, Mn/Ca, Sr/Ca и Ba/Ca при контроле жизнедеятельности популяции рыб; определение элементов платиновой группы в популяции микроорганизмов и другие. Кроме того, высокое разрешение позволяет изучать матричные эффекты при определении изотопных отношений свинца и учесть спектральные наложения оксидов $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$ на $^{195}\text{Pt}^+$, $^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+$ и $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$ на $^{105}\text{Pd}^+$, $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+$, $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$, $^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}^+$ и $^{206}\text{Pb}^{++}$ на $^{103}\text{Rh}^+$.

День пятый. На пленарной сессии были представлены доклады по последним разработкам и применениям плазменной спектроскопии. Отме-

чено развитие высокоскоростной времяпролетной ИСП-МС и масс-спектрометрии тлеющего разряда. Они открывают новые возможности в изотопном анализе. Были показаны преимущества и недостатки использования многоканального детектирования в ИСП-АЭС.

Последний день стендовых докладов был посвящен формам элементов, изотопным отношениям и изотопным разбавлениям, применению реакционных ячеек, тлеющему разряду и качеству аналитических измерений. На прошлой Европейской конференции (1999 г.) динамические реакционные ячейки (DRC) представлялись как первые разработки. Применение DRC с квадрупольным масс-анализатором позволяет решить проблемы основных спектральных интерференций от плазмообразующего газа, воды, атмосферного газа и матричных элементов. В DRC, установленную после интерфейса, подается молекулярный газ (аммиак, метан, кислород и др.), и в результате реакций обмена заряда между этим газом и ионами, экстрагированными из плазмы, наблюдается резкое уменьшение уровня Ag-содержащих ионов и некоторых оксидов. В Норвегии было представлено большое количество докладов по применению техники DRC для анализа различных объектов и сообщений о новой динамической реакционной ячейке для устранения оксидных интерференций при ИСП-МС анализе благородных металлов. Показано применение гексапольной ячейки столкновений для удаления полиатомных интерференций на V, Ca, Sr, Fe, Zn, As, Se при многоэлементном анализе биологических образцов.

Были представлены стендовые доклады по определению изотопных отношений урана и тория в геологических материалах, мониторинг воздушных загрязнений урана с помощью элементного и изотопного анализа коры дерева, определение изотопных отношений в образцах вина. В разделе “Качество измерений” были представлены доклады по разработкам новых стандартных образцов (стандартный образец изотопов урана и стандартный образец морской воды на актиниды), доклады по международным программам межлабораторных измерений.

Вечерние параллельные сессии этого дня представляли практические результаты при использовании динамических реакционных ячеек, масс-спектрометрии тлеющего разряда, техник ввода образца.

- Раздел “Реакционные ячейки”. Фирма “Perkin Elmer” - один из основных разработчиков реакционных ячеек - представляла доклад по ион-мо-

лекулярным процессам в реакционной ячейке, в котором было рассмотрено, как на практике происходит химическое разрешение интерференций $^{51}\text{V}^+$ и $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$; $^{32}\text{S}^+$ и $^{16}\text{O}_2^+$; As^+ ; $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ и $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$; $^{56}\text{Fe}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ и $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$; $^{80}\text{Se}^+$, $^{80}\text{Ar}_2^+$ и $^{80}\text{Kr}^+$; $^{87}\text{Sr}^+$ и $^{87}\text{Rb}^+$ и некоторые изобарные перекрытия, а также доклад по удалению фонового спектра с использованием DRC и органических растворителей. Фирма "Micromass" представила мультиколлекторный ИСП-МС с гексапольной ячейкой столкновений для высокоточных измерений изотопных отношений Ca, Se, Fe, Cr. Было также рассмотрено несколько работ по применениям реакционных ячеек: прямой анализ морской воды, изотопный анализ селена и его форм в биологических образцах.

В разделе "Подготовка и ввод образца" заинтересовал доклад о сверхзвуковой экстракции как технике пробоподготовки для элементного анализа методами атомной спектроскопии, практические результаты показали возможность определения As, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V, Zn в различных объектах окружающей среды.

Раздел "Тлеющий разряд". Рассматривались вопросы оптимизации и аналитические характеристики быстропроточного тлеющего разряда как источника ионов совместно с ИСП-МС высокого разрешения, анализ оксидных пленок алюминия высокочастотным тлеющим разрядом с ИСП-АЭС, модели разряда с микросекундной пульсацией и др.

Вечером этого дня организаторами конференции был проведен банкет, на котором проводилось ставшее традиционным награждение авторов лучших стендовых докладов. Также на банкете была проведена лотерея для всех участников. Счастливчик поедет на правах приглашенного лектора (оплата дороги, взноса и проживания) на Американскую зимнюю конференцию в США в 2002 году.

В день шестой – заключительный – пленарная сессия открылась докладом из Казани "Физические процессы в аналитической ИСП". Другие докладчики сообщали примеры применения электротермического испарения как техники ввода проб для ИСП-МС и ИСП-АЭС: способы уменьшения спектральных интерференций при изотопном анализе; некоторые прикладные направления изотопного анализа.

Итоги конференции были подведены на цере-

монии закрытия. Эстафета проведения следующей Европейской зимней конференции по плазменной спектроскопии (12–17 января 2003 г.) была передана немецкому городку в Баварии Garmisch-Partenkirchen, где также проводились Зимние Олимпийские Игры 1936 года. Информацию можно получить на сайте <http://www.gdch.de/tagung/5545/index.htm> или по электронной почте: tg@gdch.de. Следующая Зимняя Конференция по плазменной спектроскопии пройдет 6–12 января 2002 года в США, штат Аризона (Scottsdale). Информацию можно получить на сайте <http://www.chem.umass.edu/WinterConf2000> или по электронной почте: winterconf@chem.umass.edu.

Исходя из представленных на конференции докладов, можно сделать объективный вывод о быстрых темпах развития методов атомной спектроскопии. Не вызывает сомнения и дальнейший рост значимости этих методов в развитии современной аналитической химии. Совершенствуются способы пробоподготовки, устройства ввода проб в плазму, конструкции горелки, интерфейса, детектора. Разрабатываются принципиально новые приборы. В техническом аспекте интенсивно развиваются ИСП-МС высокого разрешения и применение реакционных ячеек; оба направления способствуют уменьшению пределов обнаружения метода. Также чувствуется нарастающий интерес в области высокоточного измерения изотопных отношений. Практические применения методов атомной спектроскопии давно вышли за границы объектов окружающей среды. Новые направления применения – геология, минералогия, биология, физиология, медицина, экология, археология, полупроводниковая промышленность и многое другое. Подавляющее большинство докладов посвящено исследованию форм элементов в различных объектах. По-видимому, на следующих конференциях это будет одним из ведущих направлений. На фоне этого, к сожалению, хочется отметить, что доклады с участием российских ученых смотрятся на должном уровне только по теоретическим и фундаментальным разработкам или в случае совместных проектов с зарубежными коллегами. Развитие спектроскопии плазмы в России осложняется дороговизной оборудования и сопутствующих материалов.

Тезисы всех докладов прошедшей конференции доступны на <http://www.stami.no/plasma2001/>.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пупышев А.А. Обзорная информация о Зимней Европейской конференции по спектроскопии плаз-

мы "WINTER 99" (январь 1999 г., Франция, г. По)//Аналитика и контроль. 1999. № 2. С. 112-116.

* * * * *